

Kationkicserélődési folyamatok termodinamikai értékelése talaj-oldat rendszerekben

FILEP GYÖRGY és HARGITAI ISTVÁNNÉ

*Agrártudományi Egyetem, Debrecen és
Tanárképző Főiskola, Nyíregyháza*

A talajkolloidokon adszorbeált kationok és a folyékony fázis (talajoldat) kationjai közötti kicserélődés egyensúlyának leírására különböző megfontolásokból levezetett egyenleteket javasoltak [3, 4, 5, 10, 12, 21, 22, 25, 26]. Az egyenletekben szereplő egyensúlyi koefficiensek értéke, a feltételezések szerint (adott kationkicserélő esetén), egy-egy kationpárra nézve állandó. A részletes vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy az egyensúlyi koefficiensek csak bizonyos határok között tekinthetők konstansnak, ezért többen megkísérelték az egyensúlyi állapotok szabatosabb értelmezését.

VANSELOW [26] a tömeghatás törvényéből kiindulva feltételezte, hogy a kicserélő anyag (a talaj) úgy viselkedik, mint egy *ideális* szilárd oldat, s így a kicserélhető kationok aktivitásait ki lehet fejezni a moltörtekkel. ARGESINGER et al. [1], valamint EKEDAHL, HOGFELDT és SILLEN [9, 16] már nem ideális szilárd oldatnak tekintik a kicserélőt, s a folyamat egyensúlyát termodinamikai megközelítéssel írják le. A termodinamikai szemléletet GAINES és THOMAS [11] fejlesztették tovább, s olyan — jól értelmezhető — egyenletekhez jutottak, amelyek segítségével a kísérleti adatokból kiszámítható:

- az adszorbeált kationok individuális aktivitási koefficiense,
- a folyamat termodinamikai egyensúlyi állandója és
- a kicserélődés folyamán bekövetkezett standard szabadenergia változás.

Ezt az elméletet több kutató felhasználta az ioncserélő műgyantákon, illetve az agyagásványokon és a talajokon végbemenő kationkicserélődés értelmezéséhez [2, 6, 7, 8, 14, 15, 17, 23]. A talaj-oldat rendszerek fenti elmélet szerinti értékelése azonban főként a K^+ -ionok kicserélődési reakcióira vonatkozik, vagy olyan kationpárokra korlátozódik, amelyek kölcsönhatása a talaj tulajdonságai szempontjából nem játszik meghatározó szerepet (pl. Cu^{2+} - Ca^{2+}). Ezért indokoltnak láttuk, hogy az említett termodinamikai értékelés lehetőségeit, a fontosabb kationpárok (Na - Ca , K - Ca és Mg - Ca) esetén együttesen vizsgáljuk és a kicserélődési reakciók jellemzéséhez adatokat szolgáltatassunk.

Elmélet

Ismeretes, hogy az



ionkicserélődési reakció szabadenergia változását (ΔG), a

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{X_B^{n_B}(\text{ad}) \cdot f_B^{n_B} \cdot X_A^{n_A}(\text{o}) \cdot \gamma_A^{n_A}}{X_A^{n_A}(\text{ad}) \cdot f_A^{n_A} \cdot X_B^{n_B}(\text{o}) \cdot \gamma_B^{n_B}} \quad (2)$$

egyenlet fejezi ki, ahol

ΔG° = a standard szabadenergia változás. (Azt a maximális hasznos munkát jelenti, melyet a folyamat 25 °C-on és 1 at. nyomáson termel akkor, ha a kiindulási anyagok és a végtermékek koncentrációja egységnyi),

R = az egyetemes gázállandó,

T = az abszolút hőmérséklet,

A és B = a helyet cserélő kationok,

n_A és n_B = ezek sztöchiometriai arányszámai,

X_A és X_B = a reakcióban résztvevő kationok móltörtjei,

f = az adszorbeált kationok; γ = az oldatban levő kationok aktivitási koefficiense.

Az (ad) és (o) jelölés pedig az adszorbeált, illetve az oldatban levő ionokra vonatkozik.

Egyensúly esetén

$$\Delta G = 0$$

és az egyenletben szereplő tört értéke állandó (K). Így a (2) összefüggés a következő lesz

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0, \text{ azaz } \frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K \quad (3)$$

melyben K = a termodinamikai egyensúlyi állandó

$$K = \frac{X_B^{n_B}(\text{ad}) \cdot f_B^{n_B} \cdot X_A^{n_A}(\text{o}) \cdot \gamma_A^{n_A}}{X_A^{n_A}(\text{ad}) \cdot f_A^{n_A} \cdot X_B^{n_B}(\text{o}) \cdot \gamma_B^{n_B}} \quad (4)$$

Ha a „K” fenti kifejezéséből különválasztjuk a kísérletileg meghatározható mennyiségeket, a Vanselow egyenlet állandójával azonos, ún. szelektivitási koefficiens (K') értékét kapjuk:

$$K' = \frac{X_B^{n_B}(\text{ad}) \cdot X_A^{n_A}(\text{o}) \cdot \gamma_A^{n_A}}{X_A^{n_A}(\text{ad}) \cdot X_B^{n_B}(\text{o}) \cdot \gamma_B^{n_B}} \quad (5)$$

A termodinamikai kicserélődési állandó (K) tehát így is megadható:

$$K_{B-A} = K'_{B-A} \frac{f_B^{n_B}}{f_B^{n_A}} \quad (6)$$

A K_{B-A} (6)-egyenlet szerinti számításához ismerni kell az adszorbens által megkötött kationok individuális aktivitási koefficienseit. Ennek megállapítására lehetőséget ad GAINES és THOMAS [11] megközelítése, mely szerint ha nyomonkövetjük a K' -nek a vizsgált kation adszorbeált mennyiségétől (móltörtjétől) való függését, a kicserélőn kötött kationok aktivitási koefficiense

számítható. A $\ln K'_B - X_B$ (ad) diagram — az ún. szelektivitási függvény — segítségével azonban a termodinamikai konstans is definiálható.

Ha tehát a mólörtékek és a kémiai potenciálok differenciálhányadosa közötti összefüggést leíró *Gibbs—Duhem* egyenletet a kicserélő fázisra alkalmazzuk, majd kombináljuk a (6) egyenlet logaritmikus alakjából kapott differenciálegyenlettel, egyszerűsítések után olyan kifejezéseket kapunk [6, 7, 11, 15], melyek lehetővé teszik az f aktivitási koefficiensek és a K konstans számítását. Amennyiben az oldószer adszorpcióját nem vesszük figyelembe

$$\ln K_{B-A} = (n_A - n_B) + \int_0^1 \ln K' \cdot dX_B \text{ (ad)} \quad (7)$$

$$\ln f_A^{n_A} = -(n_A - n_B) \cdot X_B \text{ (ad)} - X_B \text{ (ad)} \cdot \ln K' + \int_0^{X_B \text{ (ad)}} \ln K' \cdot dX_B \text{ (ad)} \quad (8)$$

$$\ln f_B^{n_B} = (n_A - n_B) \cdot X_A \text{ (ad)} - X_A \text{ (ad)} \cdot \ln K' - \int_{X_B \text{ (ad)}}^0 \ln K' \cdot dX_B \text{ (ad)} \quad (9)$$

A számításoknál a kísérleti adatokból szerkesztett kicserélődési izotermákból kell kiindulni. Meg kell említeni, hogy a (7), (8) és (9) egyenletek integrál-kifejezéseit csak grafikus úton lehet megoldani, mivel nem ismert annak a függvénynek az egyenlete, amely a K' -nek és az adszorbeált kationok aktivitási koefficienseinek mólörtéttől való függését kifejezné.

A számításokhoz mindenek előtt standard állapotot kell választani mindkét fázis kationjai számára. A standard állapotban az ionok aktivitása megegyezik a mólörtékükkel (koncentrációjukkal), tehát az aktivitási koefficiens egységnyi. Számításainkban a folyékony fázis ionjai számára az ion végtelen híg oldatát tekintettük standard állapotnak, az adszorbeált kationok vonatkozásában pedig azt az állapotot, amikor az adott kationnal telített adszorbens ugyanezen ion végtelen híg oldatával tart egyensúlyt. További kikötés az, hogy az adszorbens kationkicserélő kapacitása a reakció folyamán nem változik és az anionadszorpció elhanyagolható.

A kicserélhető ionok aktivitási koefficienseinek ismeretében azután következtetni lehet arra, hogy az adszorbens és a kationok között fellépő elektrosztatikus erők hogyan befolyásolják az adszorbeált ionok mozgékonyágát. A termodinamikai egyensúlyi állandók pedig: ugyanazon kationpár esetén lehetőséget adnak a különböző talajok kationkicserélő sajátságainak értékelésére, illetve — adott talajnál — a különböző kationpárok közötti cserefolyamatok összehasonlítására. Az egyensúlyi állandók felhasználásával ezenkívül olyan termodinamikai függvényeket lehet megadni, melyek segítségével részletesebb képet kapunk a reakció sajátosságairól.

A standard szabadenergia változást (ΔG°) a (3) egyenlettel, a kötés erősségére utaló standard entalpiaváltozást (ΔH°) pedig a *van't Hoff*-féle összefüggés alapján számíthatjuk:

$$\frac{\ln K_{T'}}{\ln K_{T''}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right) \quad (10)$$

ahol T'' a nagyobb, a T' az alacsonyabb reakció-hőmérsékletet jelenti.

Anyag és módszerek

Vizsgálatainkat három talajtípus felső (0–20 cm-es) rétegéből vett mintákon végeztük. A vizsgált talajok az alábbiak: öntés réti talaj (Olcsvaapáti), kilugzott csernozjom (Ebes) és mérsékelten humuszos homoktalaj (Nyíregyháza). A talajok néhány általános jellemzőjét az 1. táblázat, mechanikai összetételét pedig a 2. táblázat mutatja.

1. táblázat

A talajok néhány vizsgálati adata

(1) Talajtípus	(2) Fizikai agyag	(3) Humusz	(4) Kapilláris vízemelés (5 óra)	(5) T mgeé/100 g
	%			
a) Öntés réti talaj	80,5	3,44	60	41,0
b) Csernozjom	47,5	2,01	229	24,4
c) Homok	10,0	0,96	293	10,1

Az adatok jól tükrözik a három talajtípus fizikai és kémiai tulajdonságai-ban mutatkozó különbségeket.

A finomfrakció ásványi összetételét a 3. táblázatban közöljük. Amint a táblázatból látható, az öntés réti talaj jelentős mennyiségű illitet, s számottevő montmorillonitot és kvarcot tartalmazott, emellett amorf hidroxidgélek jelenléte is érzékelhető volt. A vizsgált csernozjom talaj uralkodó agyagásványa az

2. táblázat

A vizsgált minták mechanikai összetétele

(1) Talajtípus	(2) A szemcsefrakciók %-os mennyisége					(3) Veszteség %
	>0,2	0,2—0,05	0,05—0,01	0,01—0,001	<0,001	
	I mm					
a) Öntés réti talaj	1,00	10,29	26,25	20,45	35,35	6,66
b) Csernozjom	0,65	13,65	33,75	19,50	24,95	7,50
c) Homok	20,64	44,83	14,35	9,35	4,73	6,00

illit (> 30%), a montmorillonit pedig mintegy 10–20%-nyi mennyiségben szerepelt, de számottevő amorf kovasav is azonosítható volt. A homoktalajok finomfrakciójában az illit és kvarc dominált, figyelemre méltó azonban az illit-klorit közberétégződés is.

A talaj általános jellemzőinek és mechanikai összetételének meghatározása a szokásos eljárásokkal, a finomfrakció vizsgálata pedig röntgendiffrakciós módszerrel és DTA-val történt. (Utóbbi vizsgálatokat az OMMI Fizikai-Kémiai Osztálya végezte, melyért e helyen is köszönetet mondunk).

Kísérleti eljárás. A szokásosan előkészített légszáraz talajmintákat 1 M kalcium-klorid oldattal egyensúlyba hozva, Ca-formára alakítottuk. A Ca-

3. táblázat

A talajok finomfrakciójának ásványi összetétele

(1) Talajtípus	(2) Illit	(3) Mont- morillonit	(4) Klorit	(5) Kvarc	(6) Földpát	(7) Illit- klorit	(8) Illit- mont- morillonit	(9) Vermi- kult
%								
a) Öntés réti talaj	20–30	10–20	5–10	10–20	5–10	—	5–10	—
b) Csernozjom	30–40	10–20	5–10	10–20	5–10	—	—	—
c) Homok	20–30	5–10	5–10	10–20	—	10–20	—	5–10

talajt ezután alkohollal kloridmentesre mostuk, majd levegőn történő szárítás után ismét megdaráltuk és 2 mm-es szitán átszitáltuk. Az így előkészített légszáraz minták 4–4 g-jához 40–40 ml azonos ionerősségű ($I = 0,05 \text{ mol/l}$), de változó kationösszetételű $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$, illetve $\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$ oldatsorozatát adtuk (4. táblázat), majd a 25°C -ra termosztált szuszpenziót 4 óra hosszat ráztuk. A minták egy másik sorozatát — ugyanilyen talaj: oldószer arányok mellett — 50°C -on tartva kezeltük. Az állandó hőmérsékletet, szabályozható hőmérsékletű „Vibroterm” rázógéppel biztosítottuk.

A 25°C -on végzett kísérleteket, a csernozjom talajnál $0,025$ ionerősségű oldatsorozattal is végrehajtottuk.

A rázatással kapott egyensúlyi talajszuszpenziókat 10 percig centrifugáltuk 4000 fordulatszám mellett, majd a folyadékfázist dekantáltuk. A dekantálás után talajban maradó oldatrészleteket háromszori alkoholos mosással és centrifugálással távolítottuk el. A műveletek alatt a centrifuga köpenyében megfelelő hőmérsékletű vizet cirkuláltattunk.

4. táblázat

A kísérletben használt $0,05 \text{ mol/l}$ ionerősségű kicserélő oldatok összetétele

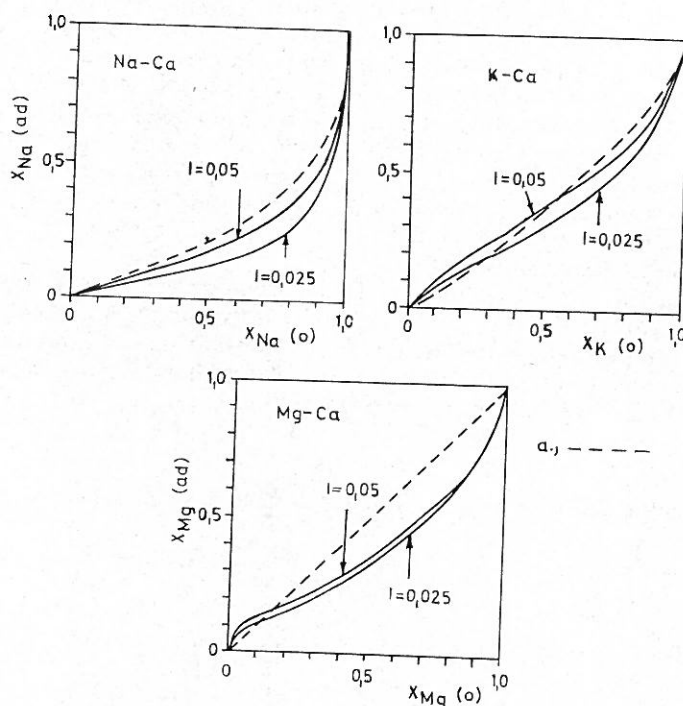
(1) Sorszám	NaCl	CaCl ₂	Na/Ca	KCl	CaCl ₂	Na/Ca	MgCl ₂	CaCl ₂	Mg/Ca
	mol/l			mol/l			mol/l		
1	0,005	0,015	0,33	0,005	0,015	0,33	0,001	0,016	0,06
2	0,017	0,011	1,5	0,017	0,011	1,5	0,003	0,014	0,2
3	0,029	0,007	4,1	0,029	0,007	4,1	0,007	0,010	0,7
4	0,035	0,005	7,0	0,035	0,005	7,0	0,010	0,007	1,4
5	0,041	0,003	13,7	0,041	0,003	13,7	0,012	0,005	2,4
6	0,047	0,001	47,0	0,047	0,001	47,0	0,015	0,002	7,5
7	0,0485	0,0005	97,0	0,0485	0,0005	97,0	0,016	0,001	16,0

A szilárd és a folyékony fázis szétválasztása után megvizsgáltuk mind a talajt, mind az oldat kationösszetételét. A kicserélhető kationokat ammónium-acetáttal [24] vontuk ki a talajból. A nátriumot, a káliumot és a kalciumot lángfotométerrel, a magnéziumot pedig atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztuk meg. A mérési adatokból azután megszerkesztettük az adszorpciós (kicserélődési) izotermákat, majd ezekből kiindulva elvégeztük a szükséges számításokat.

Kísérleti eredmények és értékelésük

1. *Adsorpciós izotermák.* A különböző ionerősségű oldatokkal kezelt csernozjom talaj kicserélődési izotermáit az 1. ábrán, az azonos ionerősségnél (0,05 mol/l), de két különböző hőmérsékleten mért izotermákat (mindhárom talajtípusra) a 2. ábrán tüntettük fel. Az izotermavonalak kezdeti és végső szakaszait, GAINES és THOMAS [11] szerint, olyképpen extrapoláltuk, hogy kis és nagy moltörtéknél a változásokat lineárisnak tekintettük.

Az 1. ábrán jól látható, hogy az azonos vegyértékű ionok (Mg–Ca rendszer) kicserélődésekor a szilárd fázisban megkötött kationok moltörtje nem függött számottevően az oldat ionerősségétől. Eltérő vegyértékű ionokat tartalmazó rendszerekben (Na–Ca és K–Ca) viszont az egyvegyértékű ionok adszorpciója az oldat növekvő ionerősségével nőtt.



1. ábra

Különböző ionerősségű oldatokkal kezelt csernozjom talaj Na-, K- és Mg adszorpciós izotermái 25 °C-on. $\bar{X}(o)$: a kicserélő ion moltörtje az oldatban; $\bar{X}(ad)$: a kicserélő ion moltörtje az adszorbensen. a) $I = 0,05$ -re számított határizotermák

Annak eldöntéséhez, hogy a kicserélő ionokat a Ca-mal szemben előnyben részesítik-e a vizsgált talajok, mindenek előtt olyan vonatkoztatási értékeket kellett választani, melyek alkalmasak az izotermák értékelésére. Mivel az azonos vegyértékű kationok közötti kicserélődést a vegyértékhatás, illetve a kicserélő oldat ionerőssége, az alkalmazott koncentrációtartományban nem befolyásolta lényegesen, Mg-ra a lineáris izotermát (átlós szaggatott vonal)

tekinthetjük a nem kedvező adszorpció határ-izotermájának. (A lineáris izoterma — mint ismeretes — olyan folyamatokra jellemző, amelyeknél mindkét vizsgált ion megkötődése azonos valószínűséggel megy végbe). A Mg-ionok mért kicserélődési izotermája a nem kedvező adszorpciót jelző elméleti határ-izoterma alatt helyezkedik el, így nyilvánvaló, hogy a talaj a Ca-ot előnyben részesíti a Mg-mal szemben. Vizsgálataink azt mutatták, hogy az izoterma alsó szakaszának megfelelő kis Mg-telítettség a Mg adszorpciójának kedvez, ez azonban egy adott Mg: Ca arány fölött már nem érvényesül. Ezt a „fordított szelektivitást” egyes talajoknál mások is tapasztalták [8]. *Eltérő vegyértékű kationok* kicserélődésénél a lineáris izotermát nem lehet alapul venni a vizsgált kation kedvező, vagy kedvezőtlen adszorpciójának megítéléséhez, mivel az adszorpciót az ionerősség jelentősen befolyásolja. JENSEN [18] kimutatta, hogy — egységni s szelektivitást feltételezve — heterovalens kicserélődésre, az ionerősség és a kationok aktivitási arányának figyelembevételével, olyan elméleti izotermákat lehet megadni, melyek a lineáristól nagymértékben eltérhetnek. Az általa közölt (egyenértéktörtekre alapozott) megoldás azonban moltörtek esetén nem használható, ezért szükségessé vált annak módosítása. A részünkről használt egyenlet — pl. Na—Ca cserére — a következő volt:

$$X_{Na(ad)} =$$

$$\frac{X_{Na(o)} \cdot \sqrt{K' \cdot I \cdot \alpha [X_{Na(o)}^2 \cdot K' \cdot I \cdot \alpha + 4(3 - 5 X_{Na(o)} + 2 X_{Na(o)}^2)] - X_{Na(o)}^2 \cdot K' \cdot I \cdot \alpha}{2(3 - 5 X_{Na(o)} + 2 X_{Na(o)}^2)},$$

ahol $\alpha = \frac{\gamma_{Na}^2}{\gamma_{Ca}}$. A kapott elméleti, nem kedvező, csereizotermákat az 1. ábra mutatja.

Látható, hogy Na—Ca kicserélődésénél, a kísérletileg mért izoterma, a 0,05 mol/l ionerősségre számított elméleti görbe alá esik, tehát a Na kedvezőtlen adszorpciója jut kifejezésre. A K—Ca kicserélődésénél viszont úgy tűnik, hogy a csernozzjom talaj a K-ot részesíti előnyben a Ca-mal szemben. Ez a vizsgált csernozzjom agyagásványösszetételével, elsősorban nagy illit és montmorillonit tartalmával magyarázható. Meg kell jegyezni azonban, hogy a kálium ionok szelektív adszorpciója ez esetben korántsem olyan kifejezett, mint azt JENSEN és BABCOCK [19, 20] tiszta agyagásványoknál tapasztalták.

A különböző talajok kicserélő tulajdonságainak összehasonlítására a 2. ábra ad lehetőséget. A káliumiont nem tartalmazó rendszerekben (Na—Ca, Mg—Ca kicserélődés) az öntés rétinél volt legkisebb mértékű a kicserélő ionok adszorpciója, a legnagyobb értékeket pedig a homoktalajnál találtunk. Így pl. ha az oldatban a Na koncentráció: $X_{Na(o)} = 0,6$ volt, a kicserélhető-Na moltörtje homoktalajon 0,32-nek, öntés rétinél csupán 0,17-nek adódott (lásd 2. ábra. Na—Ca kicserélődés 25 °C-on). Ezek a jelenségek a talajok eltérő kationkicserélő kapacitásával vannak szoros összefüggésben.

A K-tartalmú (K—Ca) egyensúlyi rendszerekben viszont a kicserélődési izotermáknak nemcsak a görbülete, hanem azok típusonkénti sorrendje is eltér az előzőektől. A K-előnyben részesítése ez esetben a csernozzjomnál volt a legnagyobb, s a homok talajnál a legkisebb.

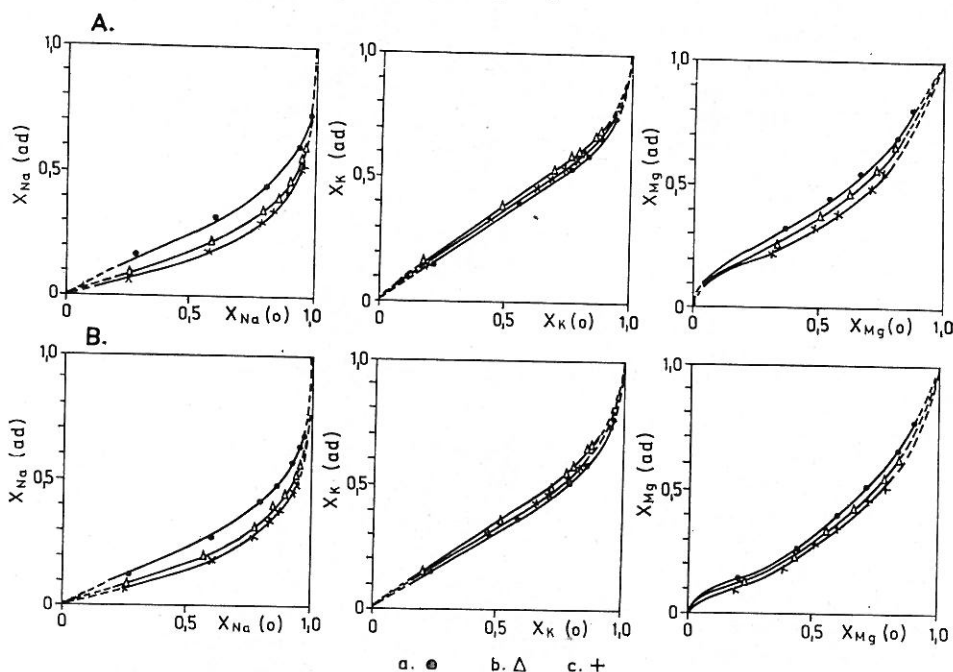
Az 50 °C-on lejátszódott kicserélődés jellegzetességei megegyeztek a 25 °C-on tapasztaltakkal, az izotermavonalak azonban erősebben görbültek, tehát a Na, K és Mg becserélődése kisebb mértékű volt.

2. *Szelektivitásioefficiensek.* A vizsgált kationpárok közötti kicserélődés szelektivitásioefficienseit az alábbi összefüggésekből számítottuk:

$$K'_{\text{Na}-\text{Ca}} = \frac{X_{\text{Na}}^2(\text{ad}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{Ca}}}{X_{\text{Na}}^2(\text{o}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{ad}) \cdot \gamma_{\text{Na}}} \quad (11)$$

$$K'_{\text{Mg}-\text{Ca}} = \frac{X_{\text{Mg}}(\text{ad}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{Ca}}}{X_{\text{Mg}}(\text{o}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{ad}) \cdot \gamma_{\text{Mg}}} \quad (12)$$

(A $K'_{\text{K}-\text{Ca}}$ értéke a (11) egyenlethez hasonló formulával definiálható). Az oldatban levő ionok aktivitásioefficienseit (γ_{Ca} ; γ_{Na} ; γ_{K} ; γ_{Mg}) a módosított DEBYE—HÜCKEL elmélet alapján [13] kaptuk.



2. ábra

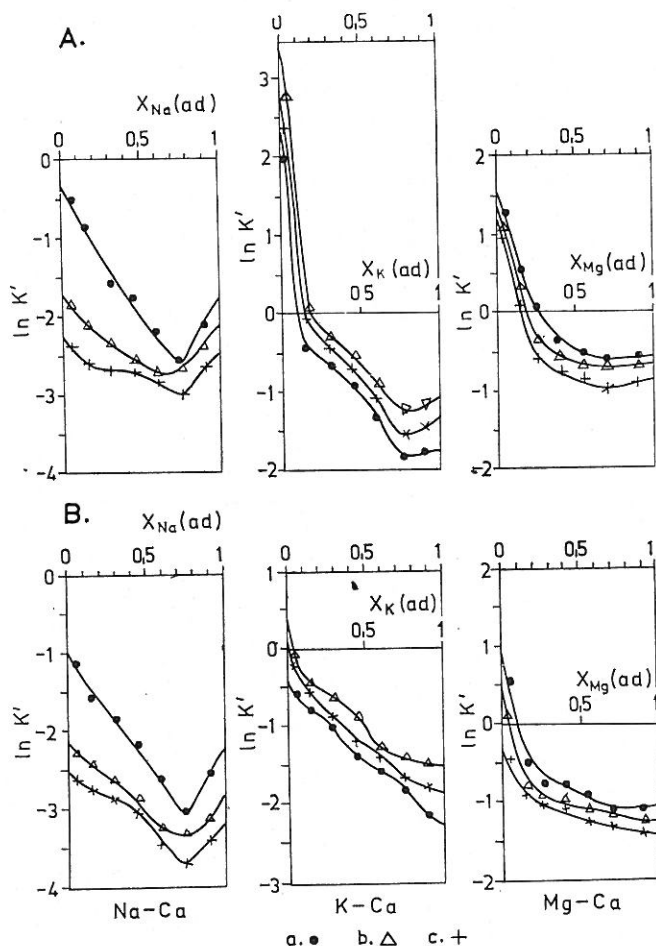
A vizsgált talajok 25 °C-on (A) és 50 °C-on (B) mért adszorpciós izotermái. ($I = 0,05$ mol/l) a) homok; b) csernozjom; c) öntés réti talaj

Ezután mindegyik kationpárra és talajra kiszámítottuk a különböző kationösszetételnél mutatott K' -értékeket. E célból hét összetartozó moltört-pár értéket helyettesítettünk a megfelelő képletekbe. Így mindegyik talajra és ionpárra hétagú szelektivitási sort kaptunk, amelyek természetes alapú logaritmusait a megfelelő moltörtök függvényében ábrázolva, a *szelektivitási függvényekhez* jutottunk (3. ábra).

A 3. ábrából kitűnik, hogy a szelektivitási (vagy relatív affinitási)oefficiens, az adszorbeált ionok moltörtjének — egymáshoz viszonyított arányának — a függvényében, kisebb-nagyobb mértékben változott. Vizsgálatainknál a szelektivitási függvények lefutását főként a kationpárok milyensége befolyá-

solta, a talajok minősége jóval kisebb mértékben hatott a szelektivitásra. Az egyes talajtípusok szelektivitási görbéi a kicserélődési izotermák egymáshoz viszonyított sorrendjének megfelelően helyezkednek el.

A 25 °C-on mért szelektivitási koefficiens, Mg–Ca kicserélődésénél, 0,35–1,0 adszorbeált Mg-moltört értékhatárok között megközelítően konstans maradt, s ez arra utal, hogy ilyen feltételek mellett, a hosszúhatótávolságú



3. ábra

Szelektivitási függvények, 25 °C-on (A) és 50 °C-on (B). a)–c) lásd 2. ábra

elektrosztatikus erők domináltak a Mg adszorpciójában. Ennél a kationpárnál tehát — viszonylag nagy moltörtintervallumban — közel ideális kicserélőként viselkedtek a vizsgált talajok.

A Na–Ca ioncsere során viszont, homoktalajnál a teljes moltört tartományban változott a K' értéke, de a csernozjom és az öntés réti talajnál is csak az $X_{Na(ad)} = 0,4–0,8$ határok között vehető konstansnak. Így e folya-

matban feltehetően a rövid hatótávolságú erők (az ionok és az oldószermolekulák közötti kölcsönhatások, dipólhatás, stb.) is jelentős szerepet játszottak. K—Ca kationpár esetén pedig a K' még egy szűkebb X_K (ad) intervallumban sem volt konstans, tehát a talajok nem ideális kicserélőnek tekinthetők.

A hőmérséklet emelkedésével minden esetben csökkent, a kicserélő oldat koncentrációjának növekedésével pedig eltérő vegyértékű cserénél nőtt a szelektivitási koeficiensek értéke (4. ábra). Mg—Ca rendszerekben a K' gyakorlatilag független volt az ionerősségtől.

3. Az adszorbeált ionok aktivitási koeficiense. Az adszorbeált ionok aktivitási koeficienseinek számításához az alábbi egyenleteket használtuk.

Na—Ca kicserélődés:

$$\ln f_{Na}^2 = X_{Ca}^{(ad)} \cdot (1 - \ln K'_{Na-Ca}) + \int_{X_{Na}^{(ad)}}^1 \ln K'_{Na-Ca} \cdot dX_{Na}^{(ad)} \quad (13)$$

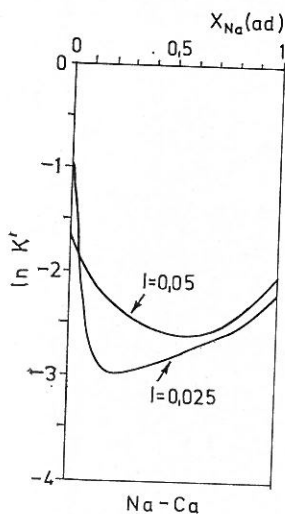
$$\ln f_{Ca} = -X_{Na}^{(ad)} \cdot (1 - \ln K'_{Na-Ca}) - \int_0^{X_{Na}^{(ad)}} \ln K'_{Na-Ca} \cdot dX_{Na}^{(ad)} \quad (14)$$

K—Ca kicserélődés esetén ugyanilyen egyenleteket lehet alkalmazni.

Mg—Ca kicserélődés:

$$\ln f_{Mg} = -X_{Ca}^{(ad)} \cdot \ln K'_{Mg-Ca} + \int_{X_{Mg}^{(ad)}}^1 \ln K'_{Mg-Ca} \cdot dX_{Mg}^{(ad)} \quad (15)$$

$$\ln f_{Ca} = X_{Mg}^{(ad)} \cdot \ln K'_{Mg-Ca} - \int_0^{X_{Mg}^{(ad)}} \ln K'_{Mg-Ca} \cdot dX_{Mg}^{(ad)} \quad (16)$$



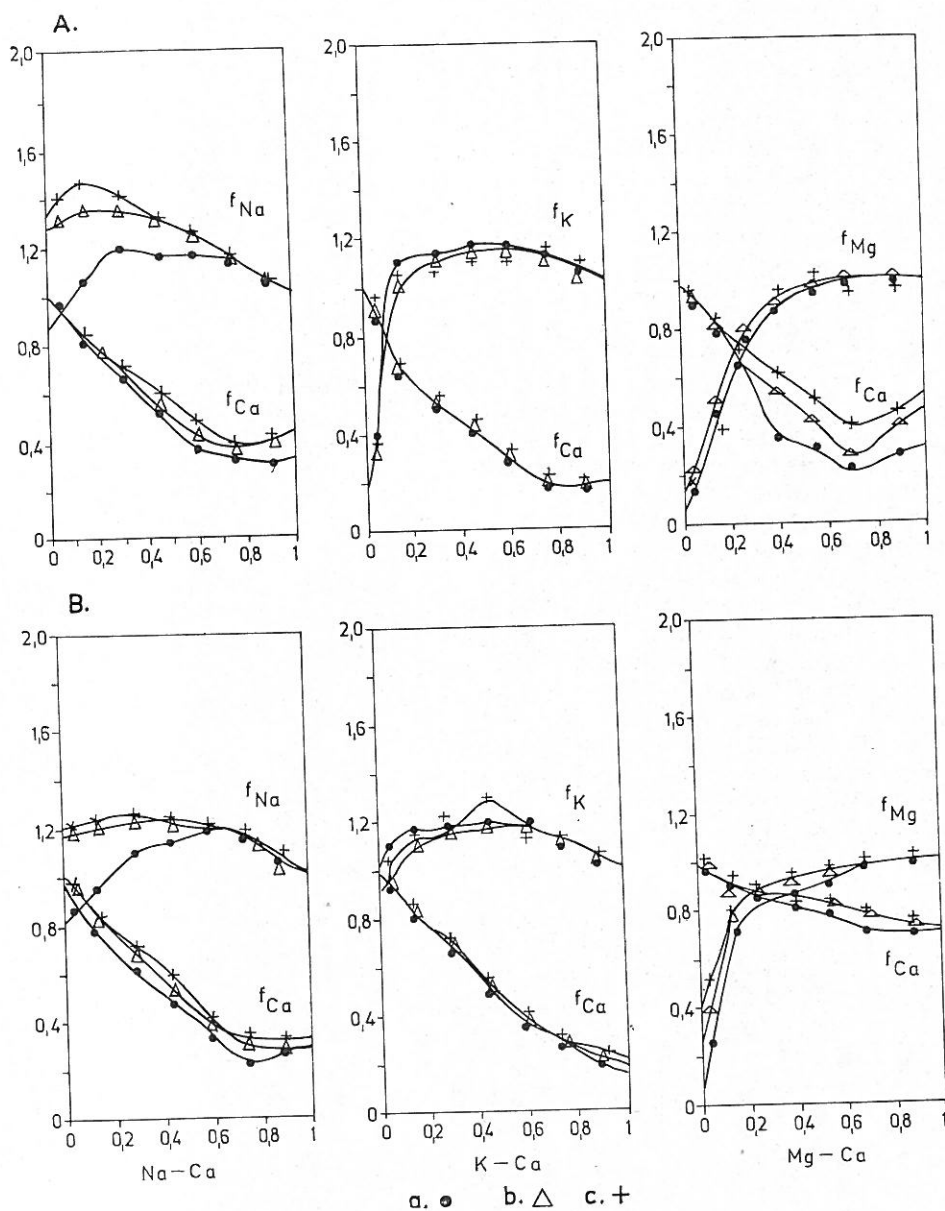
4. ábra

A csernozjom talaj Na-szelektivitásának változása (25 °C-on) a mólörtek függvényében, különböző ionerősségek mellett

Mivel az aktivitási koeficiensek a mólörtek függvényei, a fenti egyenletek egy-egy adott mólörtnél adják meg az aktivitási koeficienseket, s ezekhez egy-egy fix szelektivitási koeficiens érték tartozik. Az integrálokat a 3. ábrán bemutatott szelektivitási függvények grafikus integrálásával oldottuk meg. Az integrálási határként szolgáló mólörteket ez esetben is az izoterma segítségével jelöltük ki. Az aktivitási koeficiens—mólört grafikonokat az 5. ábra szemlélteti.

Bár az adszorbeált kationok aktivitási koeficienseinek numerikus értékei a standard állapot megválasztásának a következményei, az f -értékekben bekövetkezett változások — miközben a Ca-talaj átalakul Na-, K-, vagy Mg-talajjává — mégis jó alapot adnak a folyamatok összehasonlítására, mivel az ionok mozgékonyosságának viszonylagos szabadságát visszatükrözik.

Az 5. ábrából látható, hogy az adszorbeált kalcium-ionok aktivitási koeficiense, minden esetben a tiszta (monoionos) Ca-talajnál volt a legnagyobb, azaz — a standard állapot definíciójából következően — 1-gyel egyenlő. A Ca-ionok helyet-



5. ábra

A kicserélhető kationok aktivitási együtthatói a felületen megkötött mennyiségük függvényében (25 °C-on (A) és 50 °C-on (B)). Függőleges tengely: kicserélhető kationok aktivitási együtthatója. Vízszintes tengely: kicserélhető kationok móltörtje. a) homok; b) csernozjom; c) öntés réti talaj

tesítése folyamán ez az érték általában 0,2–0,4-re csökkent, s esetenként a görbe kismértékű minimummal rendelkezik. A fenti jelenség valószínűen arra vezethető vissza, hogy a kolloidok által megkötött Ca-ionok kicserélése kezdetben a kicserélő (K, Na, Mg) ionok számára specifikus helyeken (ahol a kalcium viszonylag gyengén kötődik), illetve a diffúz (Gouy-) rétegben megy végbe. E helyeken pedig a Ca-ionok mobilitása, így az aktivitási együtthatójuk is nagyobb, mint a felülethez közelebbi Stern-rétegben. A kicserélődés előrehaladtával azonban a kisebb aktivitási együtthatójú, Stern-rétegben kötött ionok szerepe mindjobban előtérbe kerül.

Az adszorbeált nátrium-, kálium- és magnéziumionok aktivitási együtthatója, alacsony moltörtknél kisebb-nagyobb mértékben nőtt. Különösen a Mg-ion esetén emelkedett gyorsan, s már 0,4-es moltörtnél megközelítette az egységet. A Na- és K-ionok aktivitási együtthatója *maximumgörbe* szerint változott, s a telítődés során 1-nél nagyobb értékeket is találtunk. A maximum helye a 0,2–0,4 moltörttartományba esett, majd a Na-, vagy K-telítettség növekedésével az f-értékek fokozatosan egységre csökkentek.

A kicserélő ionok kis koncentrációjánál tapasztalható viszonylag kisebb aktivitások oka az lehet, hogy ezek jelentős része, a számukra nagyobb kötőerőket jelentő specifikus helyeken adszorbeálódik. Az alacsonyabb aktivitási együttható tehát a kisebb mozgási lehetőség következménye. Több kicserélő ionot tartalmazó oldatok esetén viszont az ionok túlnyomó hányada már a Gouy-rétegben adszorbeálódik, s az ebből adódó nagyobb mobilitás az aktivitási együtthatók növekedésével jár együtt. Az adszorpció további fokozódásakor észlelhető aktivitáscsökkenés viszont az ionok Stern-rétegben való nagyobb arányú megkötődésével és a 2 : 1 típusú agyagásványok rétegtávolságának csökkenésével függhet össze.

A hőmérséklet emelkedése nem egyformán hatott az aktivitási együtthatókra. K—Ca és Mg—Ca kicserélődésnél az aktivitási együtthatók magasabb hőmérsékleten növekedtek, Na—Ca cserénél viszont 50 °C-on kaptunk alacsonyabb értékeket. Ezzel kapcsolatban a szakirodalmi adatok sem egyértelműek. HUTCHEON [17] az aktivitási együtthatók nagyobb hőmérsékleten tapasztalt növekedését a termikus energia hatásával hozza összefüggésbe. DIEST és TALIBUDEEN [6, 7] viszont az aktivitási együttható csökkenésének okát, az agyagásványok rétegtávolságának magasabb-hőmérsékleten bekövetkező csökkenésében keresik.

3. *Termodinamikai egyensúlyi állandók.* Az egyensúlyi állandókat Na—Ca és K—Ca kicserélődés esetén a

$$\ln K_{\text{Na-Ca}} = 1 + \int_0^1 \ln K'_{\text{Na-Ca}} \cdot dX_{\text{Na}} \quad (17)$$

Mg—Ca kicserélődésnél pedig a

$$\ln K_{\text{Mg-Ca}} = \int_0^1 \ln K'_{\text{Mg-Ca}} \cdot dX_{\text{Mg}} \quad (18)$$

összefüggések felhasználásával kaptuk. Az integrál kifejezések ez esetben is a szelektivitási függvények integráljait jelentik, s ezeket az előzőekhez hasonlóan, grafikusán oldottuk meg.

Mivel az adszorbeált ionok individuális aktivitási együtthatóit és a szelektivitási együtthatókat az előzőekben már megkaptuk, a továbbiakban a

(6) egyenlet felhasználásával is kiszámítottuk a termodinamikai egyensúlyi állandókat.

A vizsgált folyamatok egyensúlyi állandóit, két hőmérsékleten, az 5. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázat *a*) jelzésű oszlopaiban a (17) és (18), a *b*) alatti oszlopokban pedig a (6) egyenlettel számított átlagok szerepelnek. Látható, hogy a kétféleképpen nyert *K*-értékek igen jó egyezést mutatnak, s ez az elmélet matematikai következetességét bizonyítja.

5. táblázat

Termodinamikai egyensúlyi állandók

(1) Kationpárok	(2) Hőmérséklet	K					
		(3) öntés réti talaj		(4) csernozjom		(5) homok	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Na—Ca	25 °C	0,181	0,180	0,251	0,258	0,478	0,472
	50 °C	0,115	0,116	0,153	0,153	0,298	0,282
K—Ca	25 °C	1,540	1,52	1,770	1,75	1,240	1,24
	50 °C	0,828	0,847	1,036	1,035	0,677	0,684
Mg—Ca	25 °C	0,574	0,574	0,704	0,691	0,828	0,819
	50 °C	0,327	0,320	0,396	0,397	0,481	0,483

A különböző ionerősségű oldatokkal végzett kísérletek, csernozjom talajnál, lehetővé tették a termodinamikai állandó kiszámítását 0,025 mol/l ionerősségű oldatok alkalmazása esetén is. Az eredmények azt mutatták, hogy a *K*-érték nem függött számottevően az ionerősségtől. (A 0,025 mol/l ionerősségű oldattal végzett Na—Ca cserénél pl. 25 °C-on *K* = 0,254; a K—Ca kicserélődésnél pedig *K* = 1,74 volt).

A három kationpárra kapott konstansok ismeretében lehetőség volt továbbá arra is, hogy e kationok kísérletileg nem vizsgált kombinációjakor végbemenő kicserélődés konstansait kiszámítsuk, illetve a vizsgált folyamatokkal ellentétes irányú kicserélődés állandóit megbecsüljük.

Egyrészt fennáll, hogy

$$K_{1-2} = \frac{1}{K_{2-1}} \quad (19)$$

másrészt a „háromszög szabály” értelmében

$$K_{1-2} = \frac{K_{1-3}}{K_{2-3}} \quad (20)$$

Az így számított adatok egy részét természetesen csak tájékoztató értékek tekinthetjük, mivel a hiszterézis következtében a (19) összefüggés csak közelítőleg érvényes.

A talajtanilag fontosabb kicserélődési folyamatok konstansait, a mért és számított értékekből, a következőképpen kaptuk:

$$K_{\text{Ca-Na}} = \frac{1}{K_{\text{Na-Ca}}} ; \text{ vagy } K_{\text{Na-Mg}} = \frac{K_{\text{Na-Ca}}}{K_{\text{Mg-Ca}}}, \text{ sth.}$$

Eszerint a nátriumtalajon történő Ca-becserélődés számított egyensúlyi konstansa (a $K_{\text{Ca-Na}}$) 25 °C-on: az öntés réti talajnál 5,524; a csernozjom esetén 3,984; a homok talajnál 2,092. A $K_{\text{Na-Mg}}$ pedig: az öntés réti talajnál 0,315-nek, a csernozjomnál 0,356-nak, a homok talaj esetén 0,577-nek adódott. Azonos körülmények között tehát a legnagyobb mértékű Ca-becserélődés a Na-mal telített, kötött öntés réti talajnál várható. A Na-ionok viszont legerőteljesebben a kis adszorpciós kapacitású Mg-homoktalajt szikesítenek el.

4. *Standard szabadenergia változások.* A (3) egyenlettel számított standard szabadenergia változások a kicserélődési reakciók irányáról adnak tájékoztatást. Erre vonatkozó adatainkat a 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. táblázat

A kicserélődési reakciók standard szabadenergia változása (ΔG°)

(1) Kationcsere	°C	ΔG° cal/mol		
		(2) öntés réti talaj	(3) csernozjom	(4) homok
Na—Ca	25 °C	1231	819	437
	50 °C	1386	1206	815
K—Ca	25 °C	—245	—331	—121
	50 °C	121	—22	250
Mg—Ca	25 °C	328	208	112
	50 °C	715	594	469

A táblázat adatai azt mutatják, hogy a standard szabadenergia változás a Na—Ca és Mg—Ca ionpárok kicserélődésénél, mindkét hőmérsékleten pozitív. A Na-, illetve Mg-talajjá alakulás tehát a standard szabadenergia (ΔG°) növekedésével jár. A reakció ezért mindkét esetben a Ca-talaj képződése irányában megy önként végbe. Mivel a Mg—Ca kicserélődés ΔG° értéke kisebb, mint a Na—Ca ionpáré, az is nyilvánvaló, hogy a vizsgált talajok a magnéziumot kedvezőbben kötik mint a nátriumot. A standard szabadenergia változások numerikus értékei egyébként megfelelnek az izotermák által mutatott adszorpciós sorrendnek, vagyis legkönnyebben Na-homoktalaj ($\Delta G^\circ = 437$ cal/mol) és Mg-homoktalaj ($\Delta G^\circ = 112$ cal/mol) keletkezett a Ca talajból, legnehezebben viszont az öntés réti alakult át Na-, vagy Mg-talajjá.

A K—Ca cserefolyamatra, 25 °C-nál mindegyik talajon negatív előjelű ΔG° értékeket kaptunk. Ez — az előzőekkel összhangban — azt mutatja, hogy a reakció önként a K-talaj képződése irányában megy végbe a vizsgált körülmények között. Magasabb hőmérsékleten viszont a ΔG° csak a csernozjom talaj esetén negatív, a másik két talaj K-szelektivitása ekkor már nem

érvényesült, azaz a hőmérséklet emelkedése a Ca-talaj képződéséhez biztosított kedvező feltételeket. A különböző talajok ΔG° értékei szintén az izotermákon észlelt sorrendnek megfelelően változtak mindkét hőmérsékleten. Mivel a standard szabadenergia változásokra érvényesülni kell az additivitásnak, fennáll, hogy

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{(\text{Na}-\text{Ca})} &= \Delta G^\circ_{(\text{Mg}-\text{Ca})} + \Delta G^\circ_{(\text{Na}-\text{Mg})} \text{ s ebből} \\ \Delta G^\circ_{(\text{Na}-\text{Mg})} &= \Delta G^\circ_{(\text{Na}-\text{Ca})} - \Delta G^\circ_{(\text{Mg}-\text{Ca})}\end{aligned}\quad (21)$$

Ugyanílyen meggondolásból

$$\Delta G^\circ_{(\text{K}-\text{Mg})} = \Delta G^\circ_{(\text{K}-\text{Ca})} - \Delta G^\circ_{(\text{Mg}-\text{Ca})} \quad (22)$$

A kísérleti adatokból nyert ΔG° -értékekből tehát lehetséges a Na–Mg és K–Mg kicserélődés standard szabadenergia változásának számítása is. Eszerint a $\Delta G^\circ_{\text{Na}-\text{Mg}}$: az öntés réti talaj esetén 903 cal/mol; a vizsgált csernozjom talajnál 611 cal/mol; a homoktalajnál 325 cal/mol értékűnek tekinthető. A $\Delta G^\circ_{\text{K}-\text{Mg}}$ pedig a következő volt: öntés réti = –573; csernozjom = –539; homok talaj = –233 cal/mol. A közölt adatok is bizonyítják, hogy a Mg-mal telített talajok könnyebben alakulnak át Na-talajjá, mint az egyébként hasonló Ca-talajok (ez esetben ui. kisebb + ΔG° értékek jellemzőek.) A Na-talaj képződésének lehetősége a Mg-homoktalajnál a legnagyobb.

Másrészt kitűnik az a köztudomású törvényszerűség, hogy Mg-talajokon a K-adszorpció is erőteljesebb, mint a hasonló összetételű Ca-talajokon. Az öntés réti és a csernozjom talaj $\Delta G^\circ_{\text{K}-\text{Mg}}$ értékei között azonban — eltérően a Ca-talajoktól — nem észlelhető lényeges különbség. A ΔG° értékek, adott kationpár és talaj esetén, szintén függetlenek voltak az ionerősségtől.

7. táblázat

A kicserélődési reakciók bruttó entalpia-változásai

(1) Kation- párok	ΔH° cal/mol		
	(2) öntés réti talaj	(3) csernozjom	(4) homok
Na–Ca	–3445	–3806	–3767
K–Ca	–4603	–4015	–4585
Mg–Ca	–4283	–4398	–4152

6. A standard entalpiaváltozás (ΔH°). A standard entalpiaváltozásból a kötés erősségére lehet következtetni. A (10) egyenletből kifejezett ΔH° megadja ugyan a reakció bruttó entalpiaváltozását, ez azonban kationkicserélődésnél: az ionok hidratáció-entalpiájából, a keveredési entalpiából, az ionoknak a két fázis közötti átmenetét kísérő higulási entalpiából és a kicserélődési entalpiából áll. Kicserélődésnél tehát a kationoknak az egyik fázisból a másikba történő átmenetét kísérő nettó entalpiaváltozás lenne a kötés erősségének mutatója, ezt azonban csak a többi részfolyamat entalpia-változásai alapján lehetne pontosan kiszámítani. E részfolyamatok entalpiaváltozásai azonban a konkrét reakciókra ez idő szerint nem ismeretesek. Így — véleményünk szerint — nem várható, hogy a bruttó ΔH° megbízható útmutatást adjon a folyamatban résztvevő kationok kötés-erősségére.

A (10) egyenlettel számított ΔH° értékeket a 7. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázatból látható, hogy az entalpiaváltozás mind a három kationpárnál negatív, tehát a reakció exoterm. Mivel a reakció teljesebbé válása entalpiacsökkenéssel jár együtt, így a kis ΔH° értékek a Na-, K- és Mg-ionok kedvező adszorpcióját, a Ca-nál erősebb megkötődését jelentenék. Ezt viszont az irodalomból ismert széleskörű kísérleti tapasztalatok, s a K—Ca kicserélődéstől eltekintve, az e helyen közölt vizsgálati eredmények sem támasztják alá. Ezért indokoltnak látszik az a feltételezés, hogy a kicserélődés bruttó szabadentalpia-változása adott rendszerekben nem alkalmas az adszorbeálódó kationok kötéseerősségének jellemzésére.

Összefoglalás

A Na—Ca, K—Ca és a Mg—Ca kicserélődés termodinamikai paramétereit vizsgáltuk különböző mechanikai összetételű és minőségű talajokon (kötött öntés réti, csernozjom-vályog és gyengén humuszos homok). A Ca-formára alakított talajokat (1 : 10 talaj: oldószer arány mellett) azonos ionerősségű ($I = 0,05$), de változó kationarányú NaCl—CaCl₂, KCl—CaCl₂, illetve MgCl₂—CaCl₂ oldatsorozatokkal hoztuk egyensúlyba 25 °C-on és 50 °C-on. Csernozjom talajnál ezen kívül 0,025 mol/l ionerősségű oldatokat is használtunk.

Az adatok értékeléséhez GAINES és THOMAS [11] megközelítését alkalmazva, kiszámítottuk az adszorbeált kationok aktivitási koefficienseit (f) és a termodinamikai egyensúlyi állandókat (K), majd a standard szabadenergia és szabadentalpia változásokat.

1. A különböző ionerősségű oldatokkal kezelt csernozjom talaj adszorpciós izotermái azt mutatták, hogy a szilárd fázis által megkötött kationok moltörtje Mg—Ca rendszerben nem függ számottevően az oldat ionerősségétől, az egyvegyértékű Na- és K-ionok adszorpciója viszont az oldat növekvő ionerősségével jelentősen nőtt (1. ábra). A kísérleti izotermák és az elméleti határizotermák összehasonlításával arra lehetett következtetni, hogy K—Ca kicserélődésnél, a nagy illit és montmorillonit tartalmú csernozjom talaj a káliumot előnyben részesíti a kalciummal szemben.

K—Ca kicserélődésnél, a különböző talajok: 0,05 mol/l ionerősségű oldatokkal kapott kicserélődési izotermáinak típusonkénti sorrendje is eltér a Na—Ca, illetve a Mg—Ca kationpároknál észlelt sorrendtől (2. ábra).

50 °C-on a Na-, K- és Mg-becserélődés minden esetben kisebb mértékű volt, mint 25 °C-on.

2. A szelektivitási koefficiensek (K') értéke Mg—Ca kicserélődéskor 0,35—1,0 adszorbeált Mg-moltört tartományban, mindhárom talajnál konstans maradt (3. ábra). Ez esetben tehát a talajok közel ideális kicserélő anyagként tekinthetők. K—Ca kationpár esetén viszont, még egy szűkebb X_K (ad) intervallumban sem volt állandó a K' . Kálium jelenlétében tehát nem ideális kicserélőként viselkedtek a vizsgált talajok.

3. A termodinamikai egyensúlyi állandók, s azok egymáshoz viszonyított nagysága összhangban voltak az adszorpciós izotermákkal. A két különböző ionerősségnél számított értékek azt mutatták, hogy a „K” az alkalmazott koncentrációtartományban nem függ az ionerősségtől.

A kísérleti adatokból nyert termodinamikai konstansok segítségével kiszámítottuk a K_{Na-Mg} , a K_{K-Mg} , illetve a K_{Ca-Na} , a K_{K-Ca} és a K_{Ca-Mg} állandókat is.

4. A standard szabadenergiaváltozások (ΔG°) adatai igazolták a kicserélődési izotermák értékelésekor mutatkozó törvényszerűségeket. A K–Ca kicserélődéskor kapott negatív előjelű ΔG° ugyanis szintén arra utal, hogy a reakció — adott körülmények között — önként a K-talaj képződése irányában megy végbe.

Az additivitás elvéből kiindulva, a kísérleti adatokból nyert szabadenergia változásokból a továbbiakban megadtuk a 25 °C-ra vonatkozó $\Delta G^\circ_{(Na-Mg)}$ és $\Delta G^\circ_{(K-Mg)}$ értékeket is.

5. A bruttó standard szabadentalpia változások (ΔH°) kapott értékei arra utalnak, hogy ez a paraméter a vizsgált rendszerekben nem alkalmas a kationok kötésereőségének megítélésére. Kicserélődésnél ugyanis a kationoknak az egyik fázisból a másikba történő átmenetét kísérő nettó entalpiaváltozás lehetne a kötés ereőségének a mutatója, ez viszont az adott reakciókra ez idő szerint nem adható meg.

Irodalom

- [1] ARGENSINGER, W. J., DAVIDSON, A. W. & BONNER, D. D.: Thermodynamics and ion exchange phenomena. Trans. Kansas Acad. Sci. **53**. 404–410. 1950.
- [2] BABCOCK, K. L.: Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. Hilgardia. **34**. 417–542. 1963.
- [3] BOLT, G. H.: Cation exchange equations used in soil science. A review. Neth. J. Agric. Sci. **15**. 80–103. 1967.
- [4] DAVIS, L. E.: Ionic exchange and statistical thermodynamics. I. Equilibria in simple exchange systems. J. Colloid Sci. **5**. 71–79. 1950.
- [5] DAVIS, L. E.: Ionic exchange and statistical thermodynamics. II. Equilibria in irregular systems. J. Colloid Sci. **5**. 107–113. 1950.
- [6] DIEST, J. & TALIBUDEEN, O.: Ion exchange in soils from the ion pairs K–Ca, K–Rb and K–Na. J. Soil Sci. **18**. 125–137. 1967.
- [7] DIEST, J. & TALIBUDEEN, O.: Thermodynamics of K–Ca ion exchange in soils. J. Soil Sci. **18**. 138–148. 1967.
- [8] EL-SAYED, M. H., BURAU, R. G. & BABCOCK, K. L.: Thermodynamics of copper II. — calcium exchange on bentonite clay. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **34**. 397–400. 1970.
- [9] EKEDAHL, E., HOGFELDT, E. & SILLEN, L.: Ion exchange equilibria. Acta Chem. Scand. **4**. 556–558. 1950.
- [10] ERIKSSON, E.: Cation exchange equilibria on clay minerals. Soil Sci. **74**. 103–113. 1952.
- [11] GAINES, G. L. & THOMAS, H. C.: Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys. **21**. 714–718. 1953.
- [12] GAPON, E. N.: K teorim obmennoj adszorpcii v pocsvah. Zs. Obs. Him. **144**–152. 1933.
- [13] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: Solutions, minerals and equilibrium. Harper and Brothers Publ. New-York. 1965.
- [14] GILBERT, M. & VAN BLADEL, R.: Thermodynamics and thermochemistry of the exchange reaction between NH_4^+ and Mn^{2+} in montmorillonite clay. J. Soil. Sci. **21**. 38–49. 1970.
- [15] HELFFERICH, F.: Ion exchange. Ser. in Adv. Chem; McGraw Hill. New-York. 1962.
- [16] HOGFELDT, E., EKEDAHL, E. & SILLEN, L.: On ion exchange equilibria. Acta Chem. Scand. **4**. 1471–1489. 1950.
- [17] HUTCHEON, A. T.: Thermodynamics of cation exchange on clay Ca–K montmorillonite. J. Soil Sci. **17**. 339–355. 1966.

- [18] JENSEN, H. E.: Cation adsorption isotherm derived from mass action theory. Royal Vet. Agr. Univ., Copenhagen. 88—103. 1972.
- [19] JENSEN, H. E.: Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. I. *Agrochimica*. 17. Pisa. 181—190. 1973.
- [20] JENSEN, H. E. & BABCOCK, K. L.: Cation-exchange equilibria on a Yolo loam. *Hilgardia*. 41. 475—487. 1973.
- [21] KERR, H. W.: Nature of base exchange and soil acidity. *J. Amer. Soc. of Agronomy*. 20. 309—335. 1928.
- [22] KRISNAMOORTHY, C., DAVIS, L. E. & OVERSTREET, R.: Ion exchange equations derived from statistical thermodynamics. *Science* 108. 439—440. 1949.
- [23] LEVY, R. & HILLEL, D.: Thermodynamic equilibrium constants of sodium-calcium exchange in some Israel soils. *Soil Sci.* 106. 393—398. 1968.
- [24] RICHARDS, L. A.: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U. S. Dept. Agr. Handbook 60. 1954.
- [25] ROTHMUND, A. & KORNFELD, G.: Basenaustausch im Permutit. *Z. Anorg. Chem.* 103. 129—162. 1918.
- [26] VANSELOW, A. P.: Equilibria of base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.* 33. 95—113. 1932.

Érkezett: 1976. január 20.

Thermodynamic Evaluation of Ion Exchange Processes in Soil-Solution Systems

G. FILEP and I. HARGITAI

University of the Agrarian Sciences, Debrecen and Teachers' Training College, Nyíregyháza (Hungary)

Summary

The thermodynamic parameters of Na—Ca, K—Ca and Mg—Ca ion exchange were investigated on 3 different soils (heavy alluvial meadow soil, chernozem-loam and slightly humous sand). The soils were saturated with Ca (soil/solvent ratio was 1 : 10) and exchange equilibria at 25 °C and 50 °C were achieved by adding solutions of identical ionic strength ($I = 0.05$ mol/l), which were, however, varying in their NaCl—CaCl₂, KCl—CaCl₂ and MgCl₂—CaCl₂ cation ratios. In the case of chernozem soil, solutions of 0.025 mole/l ionic strength were also used.

To evaluate the data, the activity coefficients (f) of the adsorbed cations and the thermodynamic equilibrium constants (K), then standard free energy and enthalpy changes were calculated, using the approach of GAINES and THOMAS [11].

1. The adsorption isotherms of the chernozem indicated that the mole fractions of cations bound by the solid phase in Mg—Ca system does not depend considerably on the ionic strength of the solution, but the adsorption of monovalent Na and K ions increases with increasing ionic strength (Fig. 1.). When comparing the theoretical limit isotherms with the experimental ones it may be seen that in the case of K—Ca exchange the chernozem soil (having high illite and montmorillonite contents) preferred K to Ca.

With the K—Ca ion pair the sequence of the exchange isotherms of soils treated with solutions of 0.05 mol/l ionic strength differs from that observed in Na—Ca and Mg—Ca systems, respectively (Fig. 2.).

The degree of Na-, K- and Mg exchange was always less at 50 °C than at 25 °C. 2. In Mg—Ca systems the values of selectivity coefficients (K') remained constant in the 0.35—1.0 mole fraction range of adsorbed Mg in the case of all the soils examined (Fig. 3.). Thus in this case the soils may be regarded as nearly ideal exchangers. For the K—Ca ion pair, however, K' was not constant even in a more restricted $X_K(\text{ad})$ interval. Thus in the presence of K the examined soils did not behave as ideal exchangers.

3. The thermodynamic equilibrium constants as well as their relative values corresponded to the exchange isotherms. The values calculated for both ionic strengths showed that "K" does not depend on the ionic strength in the used concentration range. By means of the thermodynamic constants obtained from the experimental data also the $K_{\text{Na-Mg}}$, $K_{\text{K-Mg}}$, $K_{\text{Ca-Na}}$, $K_{\text{K-Ca}}$ and $K_{\text{Ca-Mg}}$ constants were calculated.

4. The data of standard free energy changes (ΔG°) corroborated the regularities observed when the exchange isotherms were evaluated. The negative ΔG° obtained for

K-Ca exchange also indicated that — under the given conditions — the reaction of K-soil formation was spontaneous.

Starting from the principle of additivity, on the basis of free energy changes also the ΔG° (Na-Mg) and ΔG° (K-Mg) values at 25 °C were obtained.

The obtained values of standard free enthalpy changes for the complete exchange (ΔH°) show that in the examined systems this parameter is not indicative of the binding strength of cations.

The net enthalpy change of exchange could show the strength of binding but it cannot be given as yet for the reactions in question.

Table 1. Some relevant data of the soils. (1) Soil type, a) alluvial meadow soil; b) chernozem; c) sand. (2) Physical clay, %. (3) Humus, %. (4) Capillary rise in 5 hours. (5) CEC me/100 g soil.

Table 2. Mechanical composition of the soils. (1) Soil type, a) alluvial meadow soil; b) chernozem; c) sand. (2) Percentage amount of grain fractions. (3) Loss, %.

Table 3. Mineralogical composition of the soils' fine fraction. (1) Soil type, a) alluvial meadow soil; b) chernozem; c) sand. (2) Illite. (3) Montmorillonite. (4) Chlorite. (5) Quartz. (6) Feldspar. (7) Illite-chlorite. (8) Illite-montmorillonite. (9) Vermiculite.

Table 4. The compositions of solutions of 0.05 mol/l used in the experiment. (1) Serial number.

Table 5. Thermodynamic equilibrium constants ($I = 0.05$ mol/l). (1) Cation pairs. (2) Temperature. (3) Alluvial meadow soil. (4) Chernozem. (5) Sand. a) averages calculated by equations (17) and (18); b) averages calculated by equation (6).

Table 6. Standard free energy changes (ΔG°) of exchange reactions. (1) Cation exchange. (2) Alluvial meadow soil. (3) Chernozem. (4) Sand.

Table 7. Gross enthalpy changes of exchange reactions. (1) Cation pairs. (2) Alluvial meadow soil. (3) Chernozem. (4) Sand.

Fig. 1. Na-, K- and Mg adsorption isotherms at 25 °C of the chernozem soil treated with solutions of varying ionic strength. X(o): molar fraction of exchanger ion in the solution X(ad): molar fraction of exchange ion. a) Limit isotherms calculated for $I = 0.05$ mol/l.

Fig. 2. Adsorption isotherms of the examined soils at 25 °C (A) and 50 °C (B) ($I = 0.05$ mol/l) a) sand; b) chernozem; c) alluvial meadow soil.

Fig. 3. Selectivity functions at 25 °C (A) and 50 °C (B). a) — c) see Fig. 2.

Fig. 4. Change in the Na-selectivity of the chernozem soil (at 25 °C) as a function of molar fractions, in the case of varying ionic strengths.

Fig. 5. Activity coefficients of exchangeable cations as a function of the amounts bound on the surface. (A) at 25 °C; (B) at 50 °C. Vertical axis: activity coefficients of exchangeable cations. Horizontal axis: molar fraction of exchangeable cations. a) sand; b) chernozem; c) alluvial meadow soil.

Thermodynamische Auswertung von Vorgängen des Kationen-austausches in Boden-Lösung-Systemen

GY. FILEP und I. HARGITAI

Agrarwissenschaftliche Universität, Debrecen und Pädagogische Hochschule, Nyíregyháza (Ungarn)

Zusammenfassung

Es wurden die thermodynamischen Parameter des Na-Ca-, K-Ca- und Mg-Ca-Austausches auf Böden von verschiedener mechanischen Zusammensetzung und vom unterschiedlichen Typ untersucht (schwerer Wiesenalluvialboden, lehmiger Tschernozemboden und schwach humoser Sandboden).

Die in Ca-Form umgewandelten Böden wurden bis Einstellen des Gleichgewichts (bei einem Boden-Lösungsmittel-Verhältnis von 1 : 10) mit Lösungen von gleicher Ionenstärke ($I = 0,05$ Mol/l), aber mit wechselnder Kationenzusammensetzung ($\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$, bzw. $\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$) bei 25 und 50 °C behandelt. Beim Tschernozemboden wurden auch Lösungen mit 0,025 Mol/l Ionenstärke verwendet.

Die Auswertung geschah nach dem Annäherungsverfahren von GAINES und THOMAS. Berechnet wurden die Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten Kationen (f)

und die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten (K), sodann die in der standarden freien Energie und freien Enthalpie auftretenden Änderungen.

1. Die Adsorptionsisothermen des mit Lösungen von verschiedener Ionenstärke behandelten Tschernozembodens zeigten, dass das Molverhältnis der durch eine feste Phase gebundenen Kationen in dem Mg–Ca-System nur in geringem Masse von der Ionenstärke der Lösung abhängig ist. Die Adsorption der einwertigen Na- und K-Ionen nahm aber mit der Ionenstärke der Lösungen beträchtlich zu (Abb. 1.). Der Vergleich der Versuchsisothermen und der theoretischen Grenzisothermen spricht dafür, dass der beträchtliche Menge Illit und Montmorillonit enthaltende Tschernozemboden bei dem K–Ca-Austausch das Kalium dem Calcium gegenüber bevorzugt. Bei dem K–Ca-Austausch weicht auch die Reihenfolge der bei den verschiedenen Bodentypen mit Lösungen von 0,05 Mol/l Ionenstärke erhaltenen Austauschisothermen von denjenigen bei den Na–Ca-, bzw. Mg–Ca-Kationenpaaren beobachteten ab (Abb. 2.). Bei 50 °C war der Na-, K- und Mg-Austausch in jedem Falle geringer als bei 25 °C.

2. Der Wert der Selektivitätskoeffizienten (K') war im Falle des Mg–Ca-Austausches im Bereiche eines adsorbierten Mg-Molverhältnisses von 0,35–1,0 bei allen drei Böden konstant (Abb. 3.). In diesem Falle kann man also die Böden als nahezu ideale Austauscher betrachten. Im Falle des K–Ca-Kationenpaares hingegen war der K' -Wert sogar in einem X/K_{ad} -Intervall nicht konstant. In Gegenwart von Kalium erwiesen sich die untersuchten Böden für nicht-ideale Austauscher.

3. Die Größen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten standen mit den Adsorptionsisothermen im Einklang. Für die beiden Ionenstärken waren die » K «-Werte in dem verwendeten Konzentrationsbereich von der Ionenstärke unabhängig. Mit Hilfe der ermittelten thermodynamischen Konstanten berechneten wir auch die Konstanten $K_{\text{Na-Mg}}$, $K_{\text{K-Mg}}$, bzw. $K_{\text{Ca-Na}}$, $K_{\text{K-Ca}}$ und $K_{\text{Ca-Mg}}$.

4. Die Angaben der standarden freien Energieänderungen (ΔG°) bestätigten die bei den Austauschisothermen beobachteten Gesetzmässigkeiten. Die bei dem Austausch von K–Ca errechneten ΔG° -Werte mit negativem Vorzeichen weisen ebenfalls darauf hin, dass die Reaktion – unter gegebenen Umständen – in Richtung der Bildung eines K-Bodens von selbst verläuft.

Ausgehend vom Prinzip der Additivität, wurden im folgenden auch die auf 25 °C bezogenen $\Delta G^\circ_{(\text{Na-Mg})}$ und $\Delta G^\circ_{(\text{K-Mg})}$ -Werte aus den mit Hilfe der Versuchsergebnisse berechneten Änderungen in der freien Energie angegeben.

5. Die Änderungen der erhaltenen brutto Werte der standarden freien Enthalpie (ΔH°) weisen darauf hin, dass dieser Parameter in den untersuchten Systemen zur Beurteilung der Bindungsfestigkeit der Kationen nicht geeignet ist. Beim Austausch könnte nämlich die den Übergang der Kationen aus der einen Phase in die andere begleitende netto Entalpieänderung der Parameter der Bindungsfestigkeit sein. Dies kann aber für die gegebenen Reaktionen heute noch nicht angegeben werden.

Tab. 1. Einige Untersuchungsangaben der Böden. (1) Bodentyp. (2) physikalischer Ton, %. (3) Humus, %. (4) Kapillare Wasserhebung in 5 Stunden. (5) T-Wert, mval/100 g.

Tab. 2. Mechanische Zusammensetzung der untersuchten Bodenproben. (1) Bodentyp. (2) Menge der Teilchenfraktionen in %. (3) Verluste, %. a) Alluvialer Wiesenboden. b) Tschernosem. c) Sandboden.

Tab. 3. Mineralogische Zusammensetzung der Feinfraktion der Böden. (1) Bodentyp. (2) Illit. (3) Montmorillonit. (4) Chlorit. (5) Quarz. (6) Feldspat. (7) Illit-Chlorit. (8) Illit-Montmorillonit. (9) Vermiculit. a) alluvialer Wiesenboden. b) Tschernozemboden. c) Sandboden.

Tab. 4. Zusammensetzung der im Versuch verwendeten Austauschlösungen von 0,05 Mol/l Ionenstärke. (1) Laufende Nummer.

Tab. 5. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten im Falle von Austauschlösungen mit $I = 0,05$ Mol/l. (1) Kationenpaare. (2) Temperatur. (3) Alluvial-Wiesenboden. (4) Tschernozemboden. (5) Sandboden. a) Durchschnittswerte errechnet mit den Gleichungen (17) und (18), b) mit der Gleichung (6).

Tab. 6. Änderung der standarden freien Energie der Austauschreaktionen (ΔG°). (1) Kationenaustausch. (2) alluvialer Wiesenboden. (3) Tschernosemboden. (4) Sandboden.

Tab. 7. Brutto Entalpieänderungen der Austauschreaktionen. (1) Kationenpaare. (2)–(4) s. Tab. 6.

Abb. 1. Na-, K- und Mg-Adsorptionsisothermen eines mit Lösungen verschiedener Ionenstärke behandelten Tschernozembodens bei 25 °C. $X(o)$: Molverhältnis des austauschenden Ions in der Lösung. $X(ad)$: Molverhältnis des austauschenden Ions, a) Grenzisothermen für $I = 0,05$ Mol/l berechnet.

Abb. 2. Die bei 25 °C (A) und 50 °C (B) gemessenen Adsorptionsisothermen der

untersuchten Böden. ($I = 0,05$ Mol/l). a) Sand; b) Tschernozemboden; c) Alluvial-Wiesenboden.

Abb. 3. Selektivitätsfunktionen bei 25 °C (A) und bei 50 °C (B). a) Sand; b) Tschernozemboden; c) Alluvial-Wiesenboden.

Abb. 4. Änderung der Na-Selektivität des Tschernozembodens (bei 25 °C) als Funktion der Molverhältnisse, bei verschiedenen Ionenstärken.

Abb. 5. Aktivitätskoeffizienten der austauschbaren Kationen als Funktion ihrer, an der Oberfläche gebundenen Menge bei 25 °C (A) und bei 50 °C (B). Abszisse: Aktivitätskoeffizient der austauschbaren Kationen. Ordinate: Molverhältnis der austauschbaren Kationen. a) Sand; b) Tschernozemboden; c) Alluvial-Wiesenboden.

Термодинамический анализ процессов катионного обмена в системе почва-раствор

ДБ. ФИЛЕП и И. ХАРГИТАИ

Аграрный Университет, Дебрецен и Педагогический Институт, Ниредьхаза (Венгрия)

Резюме

Изучали термодинамические параметры процессов обмена $\text{Na}-\text{Ca}$, $\text{K}-\text{Ca}$ и $\text{Mg}-\text{Ca}$ в почвах, отличающихся по своему механическому составу и свойствам (связная аллювиально-луговая, суглинистый чернозем и слабо гумусированный песок). Почвы, преобразованные в Ca -почвы (при соотношении почва: растворитель 1 : 10) привели в равновесие с серийей растворов $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ или $\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$ одинаковой ионной силы ($I = 0,05$), но различных по соотношению катионов (при температурах 25 °C и 50 °C). Для чернозема использовали также растворы ионной силы 0,025 моль/л.

Применяя формулы Gaines и Thomas (11) рассчитали коэффициенты активности адсорбируемых катионов (f) и постоянные термодинамического равновесия (K), затем изменения стандартной свободной энергии и свободной энтальпии.

1. Адсорбционные изотермы чернозема, обработанного растворами различной ионной силы, показали, что молярные доли катионов, адсорбированных твердой фазой в системе $\text{Mg}-\text{Ca}$ в незначительной степени зависят от ионной силы раствора, в то время как адсорбция одновалентных катионов Na - и K -возрастала по мере увеличения ионной силы раствора (Рис. 1). Сравнивая изотермы, полученные опытным путем, с теоретическими изотермами можно сделать вывод, что при обмене $\text{K}-\text{Ca}$ чернозем, содержащий иллит и монтмориллонит, предпочтает калий кальцию.

При обмене $\text{K}-\text{Ca}$ порядок адсорбционных изотерм по отдельным почвам, обработанным растворами ионной силой в 0,05 моль/л, отличается от порядка адсорбционных изотерм, полученных для катионных пар $\text{Na}-\text{Ca}$ или $\text{Mg}-\text{Ca}$ (Рис. 2).

Адсорбция ионов натрия, калия и магния при температуре 50 °C во всех случаях была меньше, чем при температуре 25 °C.

2. Коэффициенты селективности (K') при обмене $\text{Mg}-\text{Ca}$ в пределах концентрации магния 0,35—1,0 моль/л, для всех трех почв оставались постоянными (Рис. 3). В этом случае почвы можно принять за почти идеальную ионно-обменную среду.

Для катионной пары $\text{K}-\text{Ca}$ величина K' не была постоянной даже в более узком интервале X_K (ад). Таким образом, почва в присутствии K уже не ведет себя как почти идеальная ионно-обменная среда.

3. Постоянные динамического равновесия, их величины отнесенные друг к другу полностью соответствовали адсорбционным изотермам. Величины, рассчитанные при двух ионных силах показали, что « K » в пределах использованных концентраций не зависит от ионной силы.

С помощью термодинамических констант, полученных из результатов опытов, рассчитали постоянные $K_{\text{Na-Mg}}$, $K_{\text{K-Mg}}$, $K_{\text{K-Ca}}$ и $K_{\text{Ca-Mg}}$.

4. Данные по изменению стандартной свободной энергии (ΔG°) подтвердили закономерности, выявленные при оценке изотерм обмена. Величина ΔG° с отрицательным знаком полученная при обмене $\text{K}-\text{Ca}$ также показывает, что в данных условиях реакция самопроизвольно идет в направлении образования K -почвы.

Исходя из принципа аддитивности, из изменений свободной энергии, полученных на основании опытных данных, получили значения ΔG° ($\text{Na}-\text{Mg}$) и ΔG° ($\text{K}-\text{Mg}$), при температуре 25 °C.

5. Величина изменения общей стандартной свободной энтальпии (ΔH°) указывает на то, что этот параметр в данной системе не пригоден для суждения о силах связывания катионов. В процессе обмена изменение нетто энтальпии, сопровождающее переход катионов из одной фазы в другую, может быть показателем прочности связи, но оно для данной реакции не может быть выражено по отдельным периодам времени.

Табл. 1. Данные некоторых анализов почвы. (1) Тип почвы. (2) Физическая глина, %. (3) Гумус, %. (4) Капиллярное поднятие воды, 5 часов. (5) Величина «Т» в мг.экв/100 г.

Табл. 2. Механический состав изученных почв.

Табл. 3. Минералогический состав тонкой фракции изученных почв. (1) Тип почвы. (2) Иллит. (3) Монтмориллонит. (4) Хлорит. (5) Кварц. (6) Полевой шпат. (7) Иллит-хлорит. (8) Иллит-монтмориллонит. (9) Вермикулит. а) Аллювиально луговая почва. б) чернозем. с) песок.

Табл. 4. Химический состав использованных в опыте растворов для обмена с ионной силой в 0,05 моль/л. (1) Номер по порядку.

Табл. 5. Постоянные термодинамического равновесия (растворы для обмена имели $I = 0,05$ моль/л). (1) Катионные пары. (2) Температура. (3) Аллювиально луговая почва. (4) Чернозем. (5) Песок. а) средние величины рассчитанные по уравнениям (17) и (18) или б) по уравнению (6).

Табл. 6. Изменение стандартной свободной энергии (ΔC°) реакций обмена. (1) Обмен катионов. (2) Аллювиально-луговая почва. (3) Чернозем. (4) Песок.

Табл. 7. Изменение брутто энтальпии реакций обмена. (1) Катионные пары. (2)–(4) смотри в таблице 6.

Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов натрия, калия и магния в черноземе, обработанном растворами различной ионной силы (при температуре 25°C). $X(o)$: мольные доли обменных катионов в растворе; $X(ad)$: мольные доли обменных катионов. а) Граничные изотермы рассчитанные на $I = 0,05$ моль/л.

Рис. 2. Адсорбционные изотермы изученных почв, измеренные при температурах 25°C (А) и 50°C (В). ($I = 0,05$ моль/л). а) песок; б) чернозем; с) аллювиально луговая почва.

Рис. 3. Зависимости селективности при температурах 25°C (А) и 50°C (В). а) песок; б) чернозем; с) аллювиально луговая почва.

Рис. 4. Изменение селективности ионов натрия в черноземе (при температуре 25°C) в зависимости от мольных долей при различных ионных силах.

Рис. 5. Коэффициенты активности обменных катионов в зависимости от их количества адсорбированного на поверхности (при температурах 25°C (А) и 50°C (В)). По вертикальной оси: коэффициенты активности обменных катионов. По горизонтальной оси: мольные доли обменных катионов. а) песок; б) чернозем; с) аллювиально луговая почва.